



(51) 国際特許分類6 C01G 23/00	A1	(11) 国際公開番号 WO98/52871 (43) 国際公開日 1998年11月26日(26.11.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02187 (22) 国際出願日 1998年5月18日(18.05.98) (30) 優先権データ 特願平9/133924 1997年5月23日(23.05.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 京械(KYORASHA CO., LTD.)(JP/JP) 〒604-8156 京都府京都市中京区室町通錦小路上る 山伏山町539番地 Kyoto, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 森 竹典(MORI, Takefumi)(JP/JP) 〒493-0004 愛知県栗原郡木曽川町大字玉ノ井字辻西77 森敏株式会社内 Aichi, (JP) (74) 代理人 弁理士 池内寛幸、外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 Osaka, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: TITANIUM OXIDE-CONTAINING MATERIAL AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME (54)発明の名称 酸化チタン含有材およびその製造方法 (57) Abstract A titanium oxide-containing material having a surface plated with titanium oxide. It is prepared by dissolving titanium fluoride (such as titanium tetrafluoride) in an amount of 2.0 % owf in water, immersing a raw material in the obtained aqueous solution to treat the material with the aqueous solution at room temperature for 30 min, and adding a 0.5 : 1 : 1 (on a weight basis) mixture of boric acid, citric acid, and DL-malic acid in an amount of 0.5 % owf to the aqueous solution to treat the material with the aqueous solution at 50 °C for 30 min, followed by washing with water. The raw materials usable herein include synthetic fibers, metals, glass, and woods, and may be in the form of sheet, plate, fiber, rod, or the like. Introduction of a noble metal, such as gold or silver, in addition to titanium oxide, into the surface of the material enables the acceleration of the photocatalytic action of titanium oxide.		

その表面が酸化チタンでメッキされた酸化チタン含有材である。フッ化チタン（四フッ化チタン等）を2.0%owfの割合で水に溶解する。この水溶液に材を浸漬し、常温で30分間処理する。ついで、ホウ酸：クエン酸：DL-リンゴ酸=0.5：1：1の重量割合で混合したものを、前記水溶液に0.5%owfの割合で添加し、50℃で30分間処理し、その後、水洗し、目的とする酸化チタン含有材を得る。材としては、合成繊維、金属、ガラス、木材等が使用でき、その形状は、板状、繊維状、棒状等がある。また、酸化チタンに加え、金、銀等の貴金属を材表面に導入することにより、酸化チタンの光触媒作用を促進させることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CM	カメルーン	JP	日本	PL	ポーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	SD	スーダン		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ				

明 細 書

酸化チタン含有材およびその製造方法

技術分野

本発明は、酸化チタンの光触媒作用により、防臭、防汚および抗菌等の諸機能を有する酸化チタン含有材およびその製造方法に関する。

背景技術

酸化チタンは、光触媒作用を有し、これにより有機物を分解することが、従来から知られている。この光触媒作用による有機物分解のメカニズムは、つぎのとおりである。すなわち、酸化チタンに可視光線や紫外線等の光を照射すると電荷分解を起こし、電子と酸化力の強い正孔を生成する。この正孔は、空気中の水蒸気や酸素と反応してOHラジカルや、 O_2^- 等の反応活性種を発生し、これら反応活性種がその周辺にある有機物を瞬時に分解する。現在、酸化チタンは、その光触媒作用を利用し、防臭、防汚、抗菌等の環境浄化に使用されている。

しかしながら、酸化チタンを、金属、ガラスまたは木材等に担持させる場合、接着剤等を用いて行われるが、前記酸化チタンの光触媒作用により接着剤が劣化し、酸化チタンが脱落するという問題がある。また、樹脂や合成繊維等の材に酸化チタンを担持させる場合は、前記接着剤を用いる方法の他、形成の際に練り込む方法がある。ここで、酸化チタンの光触媒作用には可視光線や紫外線等の光を必要とし、また分解の対象となる有機物と接触するためには、酸化チタンが材表面に存在する必要がある。しかし、前記練り込み方法によると、酸化チタンを材表面に担持させることが困難であり、効果的な抗菌、消臭および防汚等の諸機能

を発現させるのに必要な量の酸化チタンを材表面に存在させるためには、多量の酸化チタンを練り込む必要があり、この結果、材の特性に影響を与えたりコスト的にも不利となる。さらに、合成繊維や樹脂等の有機物から形成された材は、酸化チタンを担持する部分が劣化し、これにより酸化チタンが脱落する場合がある。

そこで、本発明の目的は、脱落が防止された酸化チタンの材表面への効果的な担持手段を開発することにより、酸化チタンの光触媒作用による防臭、防汚および抗菌等の諸機能が充分に発揮される酸化チタン含有材およびその製造方法並びに酸化チタン付着方法を提供することである。

発明の開示

前記目的を達成するために、本発明の酸化チタン含有材は、その表面が酸化チタンでメッキされているという構成を有する。

このように、その表面に酸化チタンがメッキされていれば、有機物で形成された材であっても、担持部分が酸化チタンの光触媒作用により劣化することがなく、またメッキの結合力は強いため酸化チタンが脱落することがない。そして、材表面に酸化チタンがメッキされているため酸化チタンの光触媒作用が充分発揮され、これにより、材が優れた防臭、防汚および抗菌等の諸機能を備えるようになる。

本発明において、メッキは特に制限しないが、好ましくは化学メッキである。

本発明において、材表面は、酸化チタンで完全に覆われていてもよく、部分的に覆われていてもよい。好ましくは、酸化チタンが、面積基準で、材表面に、1～10％の割合（特に好ましくは2～5％の割合）で均一に付着していることである。

本発明の酸化チタン含有材において、前記材は、合成繊維、ガラス、金属、樹脂および木材からなる群から選択された少なくとも一つであることが好ましい。なお、この他にも、タンパク質、セルロース等から形成された材があげられる。

5 本発明の酸化チタン含有材は、酸化チタンのメッキ中に貴金属を含有することが好ましい。貴金属の導入により、酸化チタンの光触媒作用がさらに促進され、また貴金属特有の効果が得られるからである。なお、この貴金属の含有は、酸化チタンと同様に、メッキによることが好ましい。

10 また、本発明の酸化チタン含有材は、酸化チタンのメッキ中に金を含有し、光の無い条件であっても有機物の酸化分解機能を発現することが好ましい。

 なお、本発明において、材中の酸化チタンおよび貴金属は、イオンであってもよいし、イオンでなくてもよい。

15 つぎに、本発明の酸化チタン含有材の製造方法は、フッ化チタンを水性溶媒に添加してチタンイオンが存在する液を調製し、この液に材表面を接触させ、この状態で前記液を酸性にすることにより酸化チタンイオンを発生させ、この酸化チタンイオンを前記材表面に析出させてメッキするという製造方法である。前記酸性は、例えば、pH 3～5の範囲である。

20 本発明の酸化チタン含有材の製造方法において、前記フッ化チタンとしては、反応性に優れる等の理由から、四フッ化チタンが好ましい。

 本発明の酸化チタン含有材の製造方法において、前記溶液を酸性にする手段は、前記溶液にホウ酸を加える手段であることが好ましいが、本
25 発明はこれに制限されず、その他の酸を用いてもよい。

 本発明の酸化チタン含有材の製造方法において、前記材としては、合

成繊維、ガラス、金属、樹脂および木材からなる群から選択された少なくとも一つを用いることが好ましい。また、これらの他に、前述の材も使用できる。

5 前記と同様の理由から、本発明の酸化チタン含有材の製造方法において、酸化チタンに加え貴金属も材表面に析出させることが好ましい。

また、本発明において、「材」は、製品に加工する前の状態の材に加え、製品に加工された後の材も含み、さらに塗膜のような他の物の表面に形成されたものも含む。

10 つぎに、本発明の酸化チタン付着方法は、フッ化チタンを水性溶媒に添加してチタンイオンが存在する液を調製し、この液に付着処理対象物の表面を接触させ、この状態で前記液を酸性にすることにより酸化チタンイオンを発生させ、この酸化チタンイオンを前記付着処理対象物表面に析出させてメッキする方法である。前記フッ化チタンとしては、四フ
15 ッ化チタンが好ましい。また、前記液を酸性にする手段は、前記液にホウ酸を加える手段が好ましい。前記処理対象物は、合成繊維、ガラス、金属、樹脂および木材からなる群から選択された少なくとも一つの材料から形成されたものが好ましい。酸化チタンに加え貴金属も処理対象物表面に析出させメッキすることも好ましい。

20 発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化チタン含有材は、例えば、つぎのようにして製造される。なお、以下において、「%owf」とあるのは、材の加工重量に対する重量%を表す。例えば、3kgの材を加工する場合の添加剤5%owfとは、添加剤150gを表す。

25 まず、処理対象となる材を準備する。この材は、先にあげたものが使用でき、またその形状は特に制限するものではなく、例えば、繊維状、

板状および棒状等があげられる。

5 他方、水性溶媒にフッ化チタンを添加して、チタンイオンが存在する液を調製する。前記水性溶媒としては、通常、水が使用される。また、前記フッ化チタンとしては、前記四フッ化チタンの他に、三フッ化チタン等も使用できる。この場合のフッ化チタンの割合は、通常、0.1～5% o w f、好ましくは約2.0% o w fである。なお、この割合を変化させることにより、材表面に導入される酸化チタンの割合を調整することができる。

10 そして、前記チタンイオンが発生した液に、材表面を接触させる。この場合、材表面の一部に酸化チタンを導入する場合はその部分を接触させればよく、材表面全部に酸化チタンを導入する場合は、材全体を前記溶液中に浸漬すればよい。なお、この表面接触処理に先立ち、材表面を十分に水洗しておくことが好ましい。

15 つぎに、前記液を酸性にする。酸性にする方法は、通常、ホウ酸等の酸性物質を添加することにより行われる。前記酸性物質としては、前述したホウ酸の他に、クエン酸、リンゴ酸、硫酸、酢酸、ギ酸、塩酸等があげられる。前記酸性物質の添加の結果、前記溶液中のフッ化チタンのフッ素イオンはホウ酸と結合し、また前記溶液中のチタンは酸素原子と結合して酸化チタンイオンとなる。余分に発生したチタンイオンは、随時、前記クエン酸、D、L-リンゴ酸の分解生成物と結合し、溶液中に析出したり塩となって反応性がなくなる。さらに、生成した酸化チタンイオン（貴金属イオンが存在する場合は、この貴金属イオンも）は、化学メッキ（無電解メッキ）と同様の原理で材表面に析出し、これと強力に結合する。前記酸性の程度は、好ましくはpH 3～5である。

25 前記処理の条件は、通常、温度20～50℃、時間30～60分間であり、好ましくは、約50℃で約30分間である。

5 このようにして材表面に酸化チタンがメッキされると、材が破壊されるまで、酸化チタンが剥離することがない。また、光触媒反応も、材と酸化チタンの結合部では発生せず、材表面から露出した酸化チタンと空気の界面で発生するため、酸化チタンの光触媒作用による接着の強度低下もおこらない。

 このようにして、接着剤等を用いることなく、酸化チタン含有材が製造される。なお、前記製造方法において、化学メッキの例をあげたが、本発明は、これに限定しない。材が導電体であれば、電気メッキを適用することも可能である。

10 本発明の酸化チタン含有材表面に導入される酸化チタンの割合は、表面積基準で、通常、1～10%であり、好ましくは2～5%である。また、本発明において、材表面に導入される酸化チタンは、通常、二酸化チタンであるが、その他、一酸化チタン、三酸化二チタンでもよい。また、二酸化チタンとしては、光触媒機能に優れるアナタース型が好ましい。
15 本発明の酸化チタン含有材は、水洗後、所定の製品にするための加工を行うことができる。

 そして、前記材表面に酸化チタンを導入する本発明の手法は、材が加工されて製品となった状態でも実施することができる。例えば、合成繊維を加工して衣料を製造し、この衣料に対し本発明の前記手法を実施する
20 ことも可能である。また、木材、金属、樹脂などから形成された材に塗料を塗布し、これに対し本発明の前記手法を実施した場合、形成された塗膜表面に酸化チタンがメッキされる。

 前述のように、本発明において、酸化チタンメッキ中に貴金属を含有することが好ましい。以下に、酸化チタンと貴金属の組み合わせについて説明する。
25

(酸化チタンと金)

金を金イオンとして材表面に結合させると、酸化チタンの光触媒作用により発生した活性酸素の有機物との反応性を向上させることができる。例えば、酸化チタン1：金0.001の重量割合で材表面に両者を結合させると、たばこのヤニなどの有機物汚れの分解を促進することができる。酸化チタンにより発生する活性酸素は、その反応に選択性はないが、金イオンを導入することにより、部分イオン化している煙草の煙に含まれている有害物質に選択的に活性酸素を反応させることができる。なお、材表面における両者の重量割合は、通常、酸化チタン：金=100～10000：1であり、好ましくは、1000～2000：1である。

(酸化チタンと銀)

理論的には、酸化チタンは、光がないとその光触媒作用を発現しない。他方、銀は、光のない条件下でも抗菌、消臭作用を示すことが知られており、また毒性もほとんどないため、従来から抗菌剤および消臭剤の原料として使用されている。したがって、酸化チタンに加え、銀を材表面に結合させることにより、光の有無を問わず、抗菌性および消臭性が発現される。さらに、銀の活性により、空気中の水分と酸素を利用して、オゾンをつくりだすことができ、これにより、酸化チタンの光触媒反応をより促進することができる。なお、材表面における両者の重量割合は、通常、酸化チタン：銀=10～100：1であり、好ましくは、50～60：1である。

(酸化チタンとジルコニウム)

ジルコニウムイオンは、8配位を持つ活性の高いイオンである。これ

も酸化チタンとともに材表面に導入すれば、酸化チタンの光触媒反応を促進することができる。なお、材表面における両者の重量割合は、通常、酸化チタン：ジルコニウム＝10～20：1であり、好ましくは、10：1である。

5

以上の組み合わせの他に、酸化チタンとシリカと銀との組み合わせ等がある。これら酸化チタンと貴金属との組み合わせの全てに共通することは、貴金属が酸化チタンの光触媒作用を促進したり、安定化させたりすることである。

10

前記貴金属の材表面への導入は、酸化チタンの導入の場合に準じて行うことができる。すなわち、それぞれの貴金属の化合物を、フッ化チタンと共に水に溶解させて貴金属イオンおよびチタンイオンを発生させる。前記貴金属の化合物としては、例えば、塩化金酸、硝酸銀、酢酸ジルコニウムがあげられる。また、貴金属の化合物の溶解割合は、前述の材表面における割合となるような割合に調整する。そして、前述と同様にこの溶液に材表面を接触させ、この状態で前記溶液を酸性にすることにより、酸化チタンおよび貴金属を材表面に析出（メッキ）させることができる。なお、この析出の際、貴金属（特に金）は、酸化チタンの分子間に吸収されると推察される。

15

20

つぎに、本発明の実施例について説明する。

（実施例1）

合成繊維（種類：ポリエステル繊維）に対し、以下に示す手順により、酸化チタンを導入し、酸化チタン含有合成繊維を製造した。

25

まず、四フッ化チタンを2.0% o w f の割合で水に溶解した。この

水溶液に前記合成繊維を浸漬し、常温で30分間処理した。ついで、ホ
ウ酸：クエン酸：DL-リンゴ酸=0.5：1：1の重量割合で混合し
たものを、前記水溶液に0.5%owfで添加し、50℃で30分間処
理した。このときの溶液は、pH3であった。その後、水洗し、目的と
5 する酸化チタン含有合成繊維を得た。

このようにして得られた酸化チタン含有合成繊維について、下記の方
法により、抗菌性、消臭性、防汚性、酸化チタンの脱落を調べた。

10

15

20

25

(抗菌性)

繊維製品加工衛生協議会の定めたシェークフラスコ法により調べた。使用した試験菌株は、クレブシエラ (*Klebsiella pneumoniae* IFP 13277) と黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* FDA 209P) である。また、
 5 対照として、無処理のポリエステル繊維についても同様の試験を行った。なお、下記の表1中の数値は、3つの試料の菌数の平均値である。また、同表において、処理ポリエステル繊維は、実施例1の酸化チタン含有ポリエステル繊維を示し、未処理ポリエステル繊維は、前記処理を行
 10 っていないポリエステル繊維を示す。その他の表も同様である。

(表1)

(抗菌性)

菌名：クレブシエラ

15 試料名	調製直後	1時間振盪後	滅菌率(%)
空試験	1.90×10^4	1.97×10^4	-3.7
未処理ポリエステル繊維	1.90×10^4	1.60×10^4	15.8
処理ポリエステル繊維	1.90×10^4	50	99.7

20 菌名：黄色ブドウ球菌

試料名	調製直後	1時間振盪後	滅菌率(%)
空試験	1.64×10^4	1.75×10^4	-6.7
未処理ポリエステル繊維	1.64×10^4	1.32×10^4	19.5
処理ポリエステル繊維	1.64×10^4	20	99.9

25

(消臭性)

テドラーパック法により調べた。すなわち、容積 3 0 0 0 m l のテドラーパックに既知濃度のアンモニア、硫化水素、酢酸を入れ、さらに試料を入れて封入し封入初期、5 分後、3 0 分後、6 0 分後のそれぞれのガス濃度の変化をガステック検知管で測定した。なお、測定は、光照射 (3 0 w 蛍光灯 1 0 c m 下) 下で行った。

(表 2)

10 (消臭性)

光照射下 : 3 0 w 蛍光灯 1 0 c m 下

	初期 (ppm)	5 分後 (ppm)	3 0 分後 (ppm)	6 0 分後 (ppm)
アンモニア	300	250	120	30
15 硫化水素	30	25	10	5
酢酸	100	70	40	10

(防汚性)

20 インスタントコーヒー (登録商標 : ネスカフェゴールドブレンド、ネスレ社製) 1 g と濃口醤油 1 g とを水 1 0 0 m l に添加し、人工汚染液を調製した。この人工汚染液に試料を浸漬した後乾燥して (P a d - D r y) して、汚染試料を準備した。他方、酸化チタン処理しなかった試料を前記人工汚染液に浸漬した後乾燥させ、これを対照とした。これら
25 の試料を、3 0 w 蛍光灯の 1 0 センチ下配置し、2 0 時間光暴露した。その後、試料の脱色率を色彩色差計にて測定した。そして、試料の初期

の着色と20時間光暴露後の着色を、色彩色差計にて測定した。その結果を下記の表3に示す。

(表3)

(防汚性)

光照射下：30w蛍光灯10cm下、20時間暴露後

	初期着色	20時間後着色
無処理ポリエステル繊維	100	85
処理ポリエステル繊維	100	52

(酸化チタンの脱落)

JIS L 0217 103法（家庭用電気洗濯機法）に準じて行った。すなわち、酸化チタン処理ポリエステル繊維50gを準備し、洗濯前、洗濯10回および20回後の前記酸化チタン処理ポリエステル繊維中の酸化チタン量を測定した。前記酸化チタン量の測定は、前記各酸化チタン処理ポリエステル繊維を、電気炉で1000℃の条件で燃焼させ、その残渣（酸化チタン）の重量を測定することによって行った。そして、洗濯前の酸化チタン量に対する洗濯後の酸化チタンの割合（％）で酸化チタンの脱落度を評価した。その結果を下記の表4に示す。なお、同表において、酸化チタン付着量は、酸化チタン処理ポリエステル繊維50g全体に対する割合（％）で示している。

(表 4)

(酸化チタンの脱落度)

		酸化チタン付着量 (%)	脱落度 (%)
5	初期	0.52	—
	洗濯 10 回	0.51	1.9
	洗濯 20 回	0.48	7.7

- 10 前記表 1～表 4 の結果から、酸化チタンを導入したポリエステル繊維は、優れた抗菌性、消臭性および防汚性を有し、また導入された酸化チタンは脱落が極めて少ないことが分かる。

(実施例 2)

- 15 ポリエステル繊維に代えてのステンレス鋼 (20 cm^2) を用い、前記実施例 1 と同方法でその表面に酸化チタンを導入した。このステンレス鋼について、前記と同じ方法で、防汚性、消臭性を調べた。その結果を、下記の表 5 および表 6 に示す。なお、下記の表 6 において、処理ス
- 20 テンレス鋼は、実施例 2 の酸化チタン含有ステンレス鋼を示し、未処理ステンレス鋼は、酸化チタンを用いた処理を行っていないステンレス鋼を示す。

25

(表 5)

(消臭性)

5 光照射下：30 w 蛍光灯 10 cm 下

	初期 (ppm)	5 分後 (ppm)	30 分後 (ppm)	60 分後 (ppm)
アンモニア	300	250	120	30
硫化水素	30	25	10	5
10 酢酸	100	70	40	10

(表 6)

15 (防汚性)

光照射下：30 w 蛍光灯 10 cm 下、20 時間暴露後

	初期着色	20 時間後着色
無処理ステンレス鋼	100	85
20 処理ステンレス鋼	100	52

前記表 5 および表 6 の結果から、酸化チタン処理したステンレス鋼は、優れた防汚性および消臭性を示すことが分かる。また、このステンレス鋼は、優れた抗菌性を有し、また酸化チタンの脱落も極めて少ないことも確認できた。

25

(実施例 3)

酸化チタンと金を用い、つぎに示す方法によりポリエステル繊維を処理した。まず、フッ化チタンを用い、前述と同様にして、溶液中にチタンイオンを発生させた。また、この溶液に、塩化金酸（前記酸化チタン
5 に対し 0.001 の重量割合）を添加してチタンイオンとともに、金イオンも発生させた。そして、実施例 1 と同様にして、前記溶液に、ほう酸、クエン酸、D, L-リンゴ酸の混合物（重量混合比、0.5 : 1 : 1）を添加した。その結果、生成した酸化チタンイオンおよび金イオンが、化学メッキ（無電解メッキ）と同様の原理でポリエステル表面に析
10 出し、これと強力に結合した。

そして、このようにして得られた酸化チタンおよび金で処理したポリエステル繊維について、前記の方法により、抗菌性、消臭性、防汚性を調べた。その結果を下記の表 7、表 8、表 9 にそれぞれ示す。なお、同表
15 において、処理ポリエステルの繊維（または処理）は、酸化チタンと金とで処理した実施例のポリエステル繊維を示し、未処理ポリエステルの繊維（または未処理）は、前記処理をしなかったポリエステル繊維を示す。

20

25

(表 7)

(抗菌性)

菌名：クレブシエラ

	試料名	調製直後	1 時間振盪後	滅菌率 (%)
5	未処理ポリエステル繊維	1.90×10^4	1.97×10^4	-6.4
	処理ポリエステル繊維	1.90×10^4	50	99.7

菌名：黄色ブドウ球菌

	試料名	調製直後	1 時間振盪後	滅菌率 (%)
10	未処理ポリエステル繊維	1.64×10^4	1.75×10^4	-6.7
	処理ポリエステル繊維	1.64×10^4	20	99.9

15 (表 8)

(防汚性)

光照射：30w 蛍光灯 10cm 下、20 時間暴露後

		初期着色	20 時間後着色
20	未処理ポリエステル繊維	100	85
	処理ポリエステル繊維	100	22

25

(表 9)

(消臭性)

光照射下 : 30 w 蛍光灯下 10 cm 下 (p p m)

			初期	5 分後	30分後	60分後
5	アンモニア	未処理	300	280	240	200
		処理	300	150	20	0
	硫化水素	未処理	30	30	29	29
		処理	30	20	10	5
	酢酸	未処理	100	70	55	40
10		処理	100	20	10	0

暗黒下 (p p m)

			初期	5 分後	30分後	60分後
15	アンモニア	未処理	300	280	240	200
		処理	300	170	40	0
	硫化水素	未処理	30	30	29	29
		処理	30	20	9	0
	酢酸	未処理	100	70	55	40
20		処理	100	20	0	0

20

25

前記表 7、表 8、表 9 に示す結果から、酸化チタンとともに金を導入したポリエステル繊維は、さらに優れた抗菌性、消臭性、防汚性を有することが分かる。また、このポリエステル繊維において、酸化チタンおよび金の脱落は極めて少ないことが確認できた。なお、消臭性の評価において、暗黒下でもアンモニア等の分解試験を行ったが、おどろくべきことに、暗黒条件、すなわち可視光線や紫外線等の光がない条件でも、前記有機ガスが分解されていることが確認された。

(実施例 4)

ポリエステル繊維に代えてのステンレス鋼 (20 cm^2) を用い、前記実施例 3 と同様の方法でその表面に酸化チタンおよび金を導入した。このステンレス鋼について、前記方法で、消臭性と防汚性について調べた。その結果を、下記の表 10 および表 11 に示す。下記の表 11 において、処理ステンレス鋼は、実施例の酸化チタンおよび金で処理したステンレス鋼を示し、未処理ステンレス鋼は、前記処理をしなかったステンレス鋼を示す。

(表 1 0)

(消臭性)

5 光照射下：30 w 蛍光灯 10 cm 下

	初期	5 分後	30 分後	60 分後
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
アンモニア	300	200	80	10
硫化水素	30	15	5	0
10 酢酸	100	40	10	0

(表 1 1)

15

(防汚性)

光照射下：30 w 蛍光灯 10 cm 下、20 時間暴露後

	初期着色	20 時間後着色
無処理ステンレス鋼	100	85
20 処理ステンレス鋼	100	30

25

前記表 10 および表 11 に示す結果から、酸化チタンとともに金を導入したステンレス鋼は、さらに優れた消臭性および防汚性を有することが分かる。また、このステンレス鋼において、酸化チタンおよび金の脱落は極めて少なく、また優れた抗菌性を有することが確認できた。

5

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明の酸化チタン含有材は、その表面に酸化チタンがメッキされていることにより、脱落のおそれなく酸化チタンを担持させたものである。このため、本発明の酸化チタン含有材は、酸化チタンの優れた光触媒作用により、抗菌、消臭および防汚の諸機能を備えるものである。また、前記光触媒作用は酸化チタンが紫外線等の光を吸収することにより発現するため、本発明の酸化チタン含有材は紫外線阻止効果（いわゆるUVカット効果）も有する。また、酸化チタンは隠蔽効果も有するため、この導入割合を調整することにより、本発明の酸化チタン含有材では、その材の下地色等を隠蔽することができ、また白色顔料として優れるチタンホワイトを用いれば、鮮やかな純白とすることができる。さらに、酸化チタンに加え貴金属を導入すれば、酸化チタンの光触媒機能をさらに促進させることができ、また貴金属が有する諸機能を材に付与できる。

10

15

20

25

請求の範囲

1. その表面が酸化チタンでメッキされている酸化チタン含有材。
2. 材が、合成繊維、ガラス、金属、樹脂および木材からなる群から選
- 5 択された少なくとも一つの材である請求項1記載の酸化チタン含有材。
3. 酸化チタンのメッキ中に貴金属を含む請求項1記載の酸化チタン含有材。
4. 酸化チタンのメッキ中に金を含み、光の無い条件下であっても有機物の酸化分解機能を有する請求項3記載の酸化チタン含有材
- 10 5. フッ化チタンを水性溶媒に添加してチタンイオンが存在する液を調製し、この液に材の表面を接触させ、この状態で前記液を酸性にすることにより酸化チタンイオンを発生させ、この酸化チタンイオンを前記材表面に析出させてメッキする酸化チタン含有材の製造方法。
6. フッ化チタンが四フッ化チタンである請求項5記載の酸化チタン含有材の製造方法。
- 15 7. 液を酸性にする手段が、前記液にホウ酸を加える手段である請求項5記載の酸化チタン含有材の製造方法。
8. 材として、合成繊維、ガラス、金属、樹脂および木材からなる群から選択された少なくとも一つの材を用いる請求項5記載の酸化チタン含有材の製造方法。
- 20 9. 酸化チタンに加え貴金属も材表面に析出させメッキする請求項5記載の酸化チタン含有材の製造方法。
10. フッ化チタンを水性溶媒に添加してチタンイオンが存在する液を調製し、この液に付着処理対象物の表面を接触させ、この状態で前記液を酸性にすることにより酸化チタンイオンを発生させ、この酸化チタンイオンを前記付着処理対象物表面に析出させてメッキする酸化チタン付
- 25

着方法。

11. フッ化チタンが四フッ化チタンである請求項10記載の酸化チタン付着方法。

5 12. 液を酸性にする手段が、前記液にホウ酸を加える手段である請求項10記載の酸化チタン付着方法。

13. 処理対象物が、合成繊維、ガラス、金属、樹脂および木材からなる群から選択された少なくとも一つの材料から形成されたものである請求項10記載の酸化チタン付着方法。

10 14. 酸化チタンに加え貴金属も処理対象物表面に析出させメッキする請求項10記載の酸化チタン付着方法。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C01G23/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C01G23/00-23/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 1-93443, A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), April 12, 1989 (12. 04. 89) (Family: none)	1-2, 5, 7-8, 10, 12-13
Y		3-4, 6, 9, 11, 14
X	JP, 5-286738, A (Yoshio Morita), November 2, 1993 (02. 11. 93). (Family: none)	1-2, 5, 8, 10, 13
A		3-4, 6-7, 9, 11-12, 14
Y	JP, 8-66635, A (TOTO Ltd.), March 12, 1996 (12. 03. 96) (Family: none)	3-4, 9, 14
A		1-2, 5-8, 10-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search August 3, 1998 (03. 08. 98)	Date of mailing of the international search report August 11, 1998 (11. 08. 98)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl.⁶ C01G23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. cl.⁶ C01G23/00-23/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 1-93443, A (日本板硝子株式会社)	1-2, 5, 7-8,
Y	12. 4月. 1989 (12. 04. 89) (ファミリーなし)	10, 12-13
X	J P, 5-286738, A (森田嘉男)	3-4, 6, 9, 11,
A	2. 11月. 1993 (02. 11. 93) (ファミリーなし)	14
Y	J P, 8-66635, A (東陶機器株式会社)	1-2, 5, 8, 10,
A	12. 3月. 1996 (12. 03. 96) (ファミリーなし)	13
		3-4, 6-7, 9,
		11-12, 14
		3-4, 9, 14
		1-2, 5-8,
		10-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 08. 98

国際調査報告の発送日

11.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後谷 陽一

4G

8728

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)